

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama

Sidang 1988/89

KAA 431/3 - Kaedah Elektroanalisis

Tarikh: 29 Oktober 1988

Masa: 9.00 pagi - 12.00 tengah hari

(3 jam)

Jawab sebarang LIMA soalan.

Jawab setiap soalan di dalam muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (10 muka surat).

[Maklumat-maklumat penting seperti jadual penurunan piawai, formula elektrokimia dan lain-lain dilampirkan bersama].

1. (a) Data berikut dihasilkan di dalam analisis kepekatan Ca^{2+} menggunakan elektrod penunjuk kalsium dan elektrod rujukan kalomel:

$[\text{Ca}^{2+}], \text{M}$	$E_{\text{diukur}}, \text{V}$
1.104×10^{-1}	0.315
1.167×10^{-2}	0.288
9.985×10^{-4}	0.258
1.208×10^{-4}	0.231
1.006×10^{-5}	0.200
larutan anu	0.226

- (i) Tentukan kepekatan anu melalui keluk penentuan.
- (ii) Nyatakan sama ada elektrod ini mempunyai gerakbalas Nernstian atau pun tidak.
- (iii) Apakah kepekatan anu melalui kaedah potensiometri terus?
- (iv) Kenapakah kepekatan yang diperolehi dalam (i) dan (ii) berbeza? Yang manakah seharusnya paling hampir kepada nilai sebenar?

(10 markah)

- (b) Pentitratan potensiometri memberikan kejituan yang lebih berbanding dengan potensiometri terus. Satu pentitratan 25.0 mL NaF dengan 0.0100 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ memberikan data berikut:

Isipadu, V [ml]	Evs Ruj, [volt]	$\Delta E/\Delta V$	V purata pertama [ml]
35.45	0.630		
35.50	0.650	0.4	35.475
35.55	0.680	0.6	35.525
35.60	0.750	1.4	35.575
35.65	0.810	1.2	35.625
35.70	0.840	0.6	35.675
35.75	0.860	0.4	35.725

Jisim Atom Relatif: Na: 23.0; F:19.0 .

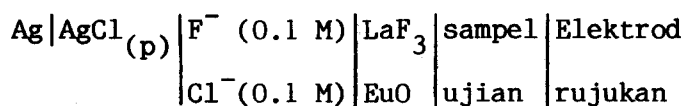
- Terbitkan nilai $\Delta^2 E/\Delta V^2$ bagi tiap-tiap data di atas.
- Dapatkan takat kesetaraan melalui plot $\Delta^2 E/\Delta V^2$ melawan isipadu purata kedua (V'_{purata}).
- Kira kepekatan NaF yang dititratkan tersebut.

(10 markah)

2. (a) Berikan empat daripada beberapa ciri utama yang diperlukan bagi sesuatu membran pepejal yang sesuai untuk dijadikan elektrod.

(4 markah)

- (b) Berdasarkan sel berskema fluorida di bawah, lukiskan rekabentuk umum elektrod jenis membran pepejal dan jelaskan prinsip operasinya.



(10 markah)

.../3-

- (c) Elektrod di atas telah digunakan untuk menentukan kepekatan fluorida didalam air buangan daripada industri. Satu larutan piawai yang disediakan dengan melarutkan 391.6 mg piawai primer NaF di dalam 1.000 L larutan. Elektrod yang direndamkan kedalamnya memberikan keupayaan - 108 mV. Apabila dimasukkan ke dalam 50.00 mL air buangan, keupayaannya ialah -123 mV. Kira kepekatan fluorida dalam bahagian per milion (ppm).

(Jisim Atom Relatif: F:19.0 ; Na:23.0)

(6 markah)

3. (a) (i) Proses pembauran adalah proses pengangkutan jisim utama di dalam kaedah polarografi. Bagaimanakah caranya dipastikan hanya proses ini sahaja wujud di dalam larutan sel elektrokimia?

(3 markah)

- (ii) Proses pembauran diterangkan melalui dua hukum Ficks. Berikan secara tepat maksud kedua-dua hukum Ficks ini.

(6 markah)

- (iii) Persamaan Cottrell telah diterbitkan melalui hukum-hukum pembauran Ficks. Berikan dua kesimpulan utama persamaan Cottrell.

(2 markah)

.../4-

- (b) Pengukuran berikut diambil daripada satu analisis polarografi ke atas suatu larutan yang tak diketahui sistemnya:

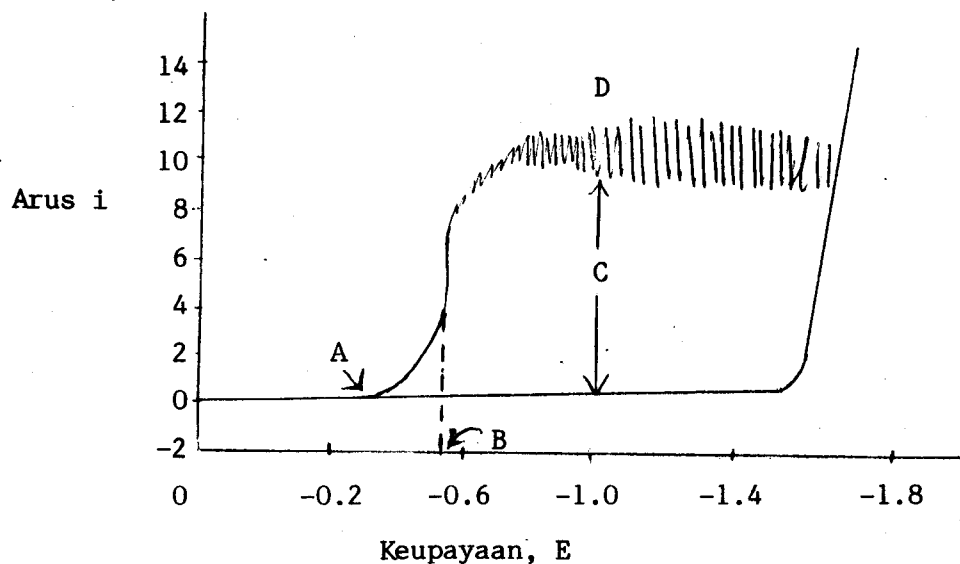
<u>E(Volt vs S.C.E.)</u>	<u>i, μA</u>
- 0.395	0.48
- 0.406	0.97
- 0.415	1.46
- 0.422	1.94
- 0.431	2.43
- 0.445	2.92

$$i_d = 3.24 \mu\text{A}$$

- (i) Kira bilangan elektron yang terlibat di dalam tindakbalas elektrod di atas. Apakah nilai $E_{1/2}$ untuk sistem ini?
(7 markah)

- (ii) Berdasarkan analisis ini, nyatakan sama ada tindakbalas ini berbalik atau pun tidak.
(2 markah)

4. (a) Di bawah adalah satu polarogram contoh dengan beberapa sebutan utamanya:



- (i) Berikan nama dan takrifan kepada sebutan-sebutan A, B, C dan D tersebut.

(6 markah)

(ii) Kenapakah polarogram ini mempunyai ayunan arus?

(4 markah)

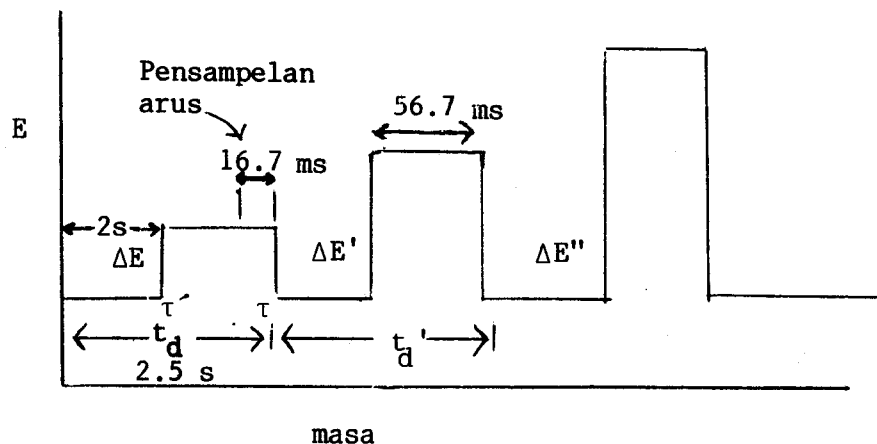
(b) Pengukuran berikut telah dibuat pada 25 °C ke atas gelombang berbalik untuk penurunan suatu kompleks ion logam kepada amalgam logam itu:

Kepekatan ligan, X^-, M	E_1 (Volt vs S.C.E.)
0.00	+0.081
0.10	-0.448
0.50	-0.531
1.00	-0.566

Kira bilangan ligan X^- yang terkompleks dengan logam M^{2+} sekiranya n adalah 2. Kirakan K_f bagi kompleks ini jikalau pekali pembauran, D, bagi ion kompleks dan ion logam adalah sama.

(10 markah)

5. (a) Polarografi denyut normal (PDN) menggunakan bentuk keupayaan gelombang seperti di bawah:



Berpandukan keupayaan gelombang di atas, jelaskan prinsip polarografi denyut normal (PDN). Apakah kepentingan utama penggunaan denyut di sini?

(10 markah)

(b) Kaedah polarografi denyut pembezaan apabila dikupelkan dengan kaedah analisis perlucutan mampu mengesan hingga ke paras kepekatan 10^{-11} M.

(i) Berikan tiga langkah utama di dalam kaedah analisis perlucutan. (3 markah)

(ii) Suatu analisis perlucutan Cu^{2+} ke atas 30 ml air laut memberikan arus $0.31 \mu\text{A}$ apabila endapan dilakukan pada -1.0 V. Penambahan piawai 2 ml larutan 10^{-3} M Cu^{2+} meningkatkan arus sebanyak $0.24 \mu\text{A}$. Kira kepekatan Cu^{2+} di dalam air laut ini.

(7 markah)

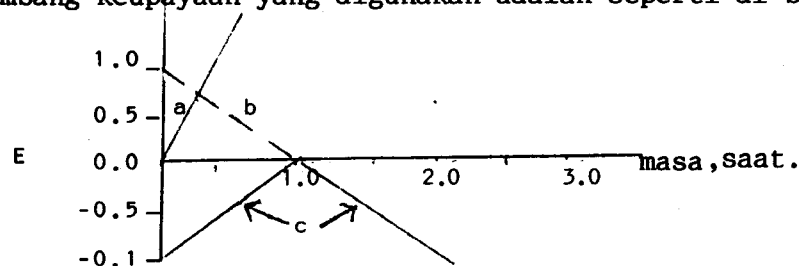
6. (a) (i) Berikan tiga masalah polarografi arus terus yang menyebabkan ianya kurang peka.

(3 markah)

(ii) Mengapakah tiada ayunan arus di dalam polarogram yang dihasilkan oleh polarografi TAST dan PDN?

(4 markah)

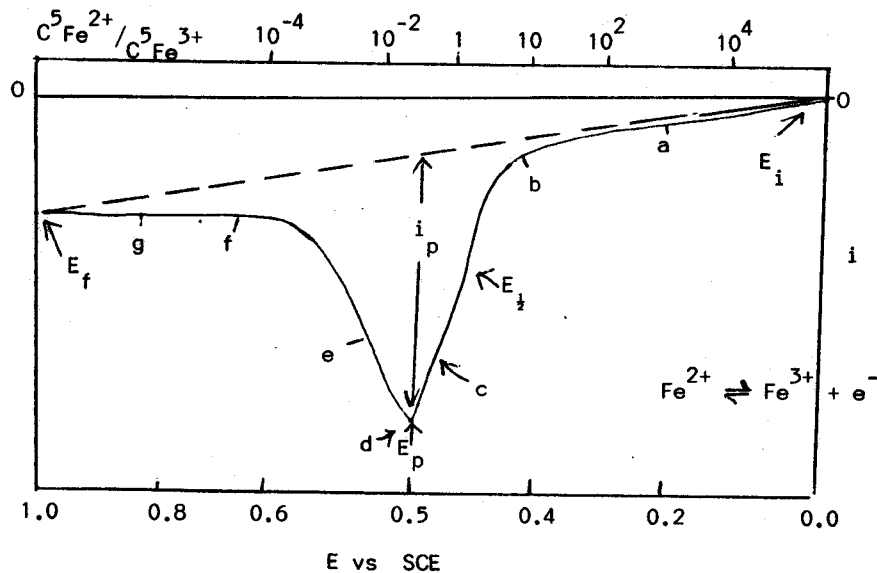
(b) Kaedah voltametri sapuan linear dan voltametri berkitar adalah penting di dalam penganalisan kualitatif elektrokimia. Bentuk gelombang keupayaan yang digunakan adalah seperti di bawah:



(i) Nyatakan kadar imbasan yang digunakan bagi a, b dan c. (3 markah)

.../7-

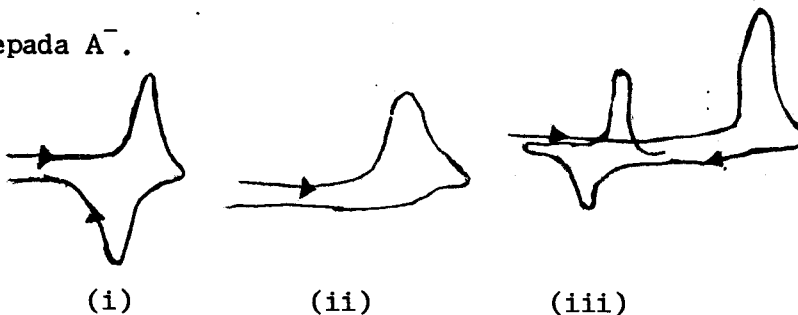
- (ii) Dengan menggunakan persamaan $i_t = nFAD_0 \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0, t}$ dan rajah profil kepekatan serta berpandukan voltamogram di bawah, terangkan kenapakah voltametri sapuan linear memberikan arus puncak.



7. (a) Bagaimanakah kita mengenali sesuatu sistem itu mempunyai tindakbalas berbalik ataupun tak berbalik menggunakan kaedah voltametri sapuan linear dan voltametri berkitar?

(4 markah)

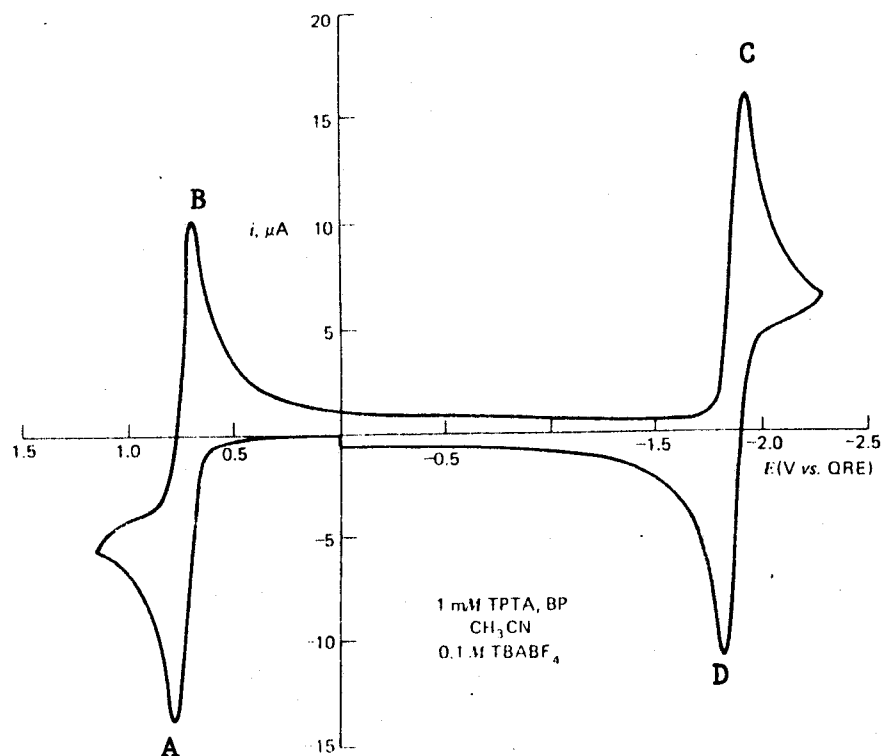
- (b) Berikut adalah beberapa voltamogram yang sering diperolehi menggunakan voltametri berkitar bagi sesuatu proses penurunan A kepada A^- .



Bagi setiap kes di atas, nyatakan sifat-sifat tindakbalas elektrod yang berlaku untuk spesies A dan kestabilan hasilnya iaitu A^- .

(8 markah)

- (c) Suatu larutan yang mengandung benzofenon (BP) dan tri-p-tolilamina (TPTA), kedua-duanya 1 mM dalam asetonitril dan 0.1 M TBABF_4 menghasilkan voltamogram seperti di bawah. BP didapati boleh diturunkan di dalam kawasan julat keupayaan asetonitril manakala TPTA boleh dioksidakan. Walau bagaimanapun, BP tidak boleh dioksidakan dan TPTA tidak boleh diturunkan. Berikan tindakbalas-tindakbalas khusus yang berlaku di puncak A, B, C dan D.



(8 markah)

oooo0000oooo

SIMBOL SEBUTAN-SEBUTAN ELEKTROKIMIA

A	=	luas permukaan
C*	=	kepekatan larutan pukal
Co	=	kepekatan larutan 0
D	=	pekali pembauran
F	=	pemalar faraday, 9.64870×10^4 coulomb mol ⁻¹
n	=	nombor elektron
R	=	pemalar gas $8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
T	=	suhu, kelvin
v	=	kadar imbasan
E	=	keupayaan
E _i	=	keupayaan awal
E _f	=	keupayaan akhir
i _{pc}	=	arus puncak katodik
i _{pa}	=	arus puncak anodik
Q	=	kuantiti keelektrikan

Keupayaan piawai

<u>Kupel Elektrod</u>	<u>Keupayaan, V</u> <u>VS S.C.E.</u>
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg (c)} + 2\text{Cl}^-$	0.268
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000

Persamaan-persamaan elektrokimia

$$-J_o(x,t) = \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

$$i_t = nFAD \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = 0$$

$$i_t = nFAC (D/\pi t)^{1/2}$$

$$i_{net} = nFA K_{s,h} [C_o e^{-\alpha nF(E-E^o)/RT} - C_R e^{(1-\alpha)nF(E-E^o)/RT}]$$

$$E = E^o \pm \frac{RT}{nF} \ln a_m^{n+}$$

$$E_{obs} = K \pm \frac{0.0591}{n} \text{ pM}$$

$$C_A = \frac{C_S V_S}{(V_A + V_S) 10^{-n(E_{obs} - E_{obs}')/0.0591} - V_A}$$

$$i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t_d^{1/6}$$

$$i_c = K C_{dl} [E_c^m - E] M^{2/3} t^{-1/3}$$

$$C_A = \frac{C_S V_S Id_1}{(V_U + V_S) Id_2 - V_U Id_1}$$

$$E_{\frac{1}{2}}(k) = E_{M^{n+}, M(Hg)} - \frac{0.059}{n} \log K_f + 0.059 \log \left[\frac{D_{M(Hg)}}{D_{Mx p}} \right]^{1/2} - \frac{0.059}{n} \text{ p log } [x^-]$$

$$E_{\frac{1}{2}}(k) - E_{\frac{1}{2}}(b) = \frac{-0.059}{n} \log K_f - \frac{0.059}{n} \text{ p log } [x^-]$$

$$W = \frac{QM}{nF}$$